

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-061303

(43)Date of publication of application : 04.03.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/60

H01L 21/52

(21)Application number : 03-040821

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP (IBM)

(22)Date of filing : 14.02.1991

(72)Inventor : CHRISTIE FREDERICK R
PAPATHOMAS KOSTAS I
WANG DAVID W

(30)Priority

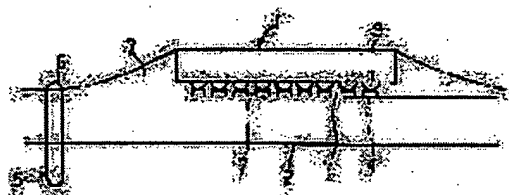
Priority number : 90 493126 ...Priority date : 14.03.1990 ...Priority country : US

(54) MUTUAL SOLDER BOND STRUCTURE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a mutual solder bond connection showing an improved fatigue life and stability by hardening a compsn. of an alicyclic epoxide or hardening cyanate ester or its prepolymer with a binder.

CONSTITUTION: A binder has a viscosity of about 1000 centipoises or less at the room temp. A filler has a max. grain size of 31 microns and substantially no α -particle radiation. The binder content (of an epoxy and/or cyanate ester) is about 60-25 wt.% of the sum of the binder and filler. This compsn. is filled in a gap between a chip carrier 2 and semiconductor chip 1 soldered thereto through solder bumps 3 and hardened. As the result, a substantially gapless seal with sounder bonds is realized to ensure a highly reliable device and increase the fatigue life of the mutual solder bond.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.02.1991

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

1967778

[Date of registration]

18.09.1995

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-61303

(43)公開日 平成6年(1994)3月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/60	3 1 1 S	6918-4M		
21/52	E	7376-4M		

審査請求 有 請求項の数40(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-40821

(22)出願日 平成3年(1991)2月14日

(31)優先権主張番号 4 9 3 1 2 6

(32)優先日 1990年3月14日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシー
ズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSIN
ESS MACHINES CORPO
RATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州
アーモンク (番地なし)

(72)発明者 フレデリック・リチャード・クリスティー
アメリカ合衆国ニューヨーク州(13760)
エンディコット、プレスコットアベニュー
824

(74)代理人 弁理士 頓宮 孝一 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハンダ相互結合物構造とその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 集積半導体デバイスを担体基体に結合させるための相互結合物構造、特に改善された疲れ寿命と安定性を示すハンダ相互係合物接続を形成するための構造に関する。

【構成】 担体基体と半導体デバイスとの間にハンダ結合物により作られている間隙は環状脂肪族エポキシド及び／又は硬化性シアネートエステル又はそのプレポリマーを含む組成物を硬化して得られる組成物で充填されているハンダ相互結合物であって、前記組成物は31ミクロンの最大粒子サイズを持ち、少なくとも実質的に α 粒子放射がない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体基体から半導体デバイス上の電極に伸びて担体基体と半導体デバイスとの間に間隙を形成する多数のハンダ結合物からなる集積半導体デバイスと担体基体との間に結合を形成するハンダ相互結合物であって、前記間隙は

A. 環状脂肪族ポリエポキシド、シアネートエステル、シアネートエステルのプレポリマー及びそれらの混合物からなる群より選ばれ、室温で約1,000センチポイズより大きくない粘度を持つバインダーと、

B. 31ミクロンの最大粒子サイズを持ち、実質的に α 粒子放射のない充填剤とを含み、バインダーの量はバインダーと充填剤の合計の重量の約60～約25重量%であり、従って、充填剤の量はバインダーと充填剤の合計の重量に基づいて約40～約75重量%である組成物を硬化して得られる組成物で充填されているハンダ相互結合物。

【請求項2】 間隙は約50～約160ミクロンの広さである請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項3】 バインダーは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート及びビニルシクロヘキサジエポキシドからなる群より選ばれるポリエポキシドである請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項4】 バインダーは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートを含むポリエポキシドである請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項5】 バインダーの粘度は25℃で約35～約500センチポイズである請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項6】 充填剤は場合により結合剤で処理してあるシリカ、石英及び溶融シリカからなる群より選ばれる無機充填剤である請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項7】 充填剤は0.01 α 粒子/ $\text{cm}^2\text{-hr}$ より少ない放射率を持つ請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項8】 充填剤は約0.5～約20ミクロメートルの粒子サイズを持つ請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項9】 バインダーの量は約43重量%であり、及び対応して充填剤の量は約57重量%である請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項10】 組成物は無水有機カルボン酸硬化剤を含む請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項11】 硬化剤はヘキサヒドロフタル酸無水物又はメチルヘキサヒドロフタル酸無水物又はその混合物を含む請求項10記載のハンダ相互結合物。

【請求項12】 硬化剤の量は約89～約110phrである請求項10記載のハンダ相互結合物。

【請求項13】 組成物の25℃の粘度は約3,000

～約17,000センチポイズである請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項14】 組成物は触媒を含む請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項15】 組成物はエチレングリコールを約0.5～約2phr量含む請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項16】 組成物は非反応性有機溶媒を含まない請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項17】 組成物は接着促進剤を含む請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項18】 基体は有機、無機又は混成物質である請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項19】 バインダーはシアネートエステルである請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項20】 シアネートエステルは4,4'-エチリデンビスフェノールジシアネートである請求項1記載のハンダ相互結合物。

【請求項21】 担体基体から半導体デバイス上の電極に伸びて担体基体と半導体デバイスとの間に間隙を形成する多数のハンダ結合物により半導体デバイスを担体基体に付着させることからなる半導体デバイスと担体基体との間のハンダ相互結合物の疲れ寿命を増加させる方法であって、前記間隙は

A. 環状脂肪族ポリエポキシド、シアネートエステル、シアネートエステルのプレポリマー及びそれらの混合物からなる群より選ばれ、室温で約1,000センチポイズより大きくない粘度を持つバインダーと、

B. 31ミクロンの最大粒子サイズを持ち、実質的に α 粒子放射のない充填剤とを含み、バインダーの量はバインダーと充填剤の合計の重量の約60～約25重量%であり、従って、充填剤の量はバインダーと充填剤の合計の重量に基づいて約40～約75重量%である組成物を硬化して得られる組成物で充填されている上記の方法。

【請求項22】 間隙は約50～約160ミクロンの広さである請求項21記載の方法。

【請求項23】 バインダーは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート及びビニルシクロヘキサジエポキシドからなる群より選ばれるポリエポキシドである請求項21記載の方法。

【請求項24】 バインダーは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートを含む請求項21記載の方法。

【請求項25】 バインダーの粘度は25℃で約35～約500センチポイズである請求項21記載の方法。

【請求項26】 充填剤は場合により結合剤で処理してあるシリカ、石英及び石英ガラスからなる群より選ばれる無機充填剤である請求項21記載の方法。

【請求項27】 充填剤は0.01 α 粒子/ $\text{cm}^2\text{-hr}$ より

少ない放射率を持つ請求項21記載の方法。

【請求項28】 充填剤は約0.5～約20マイクロメーターの粒子サイズを持つ請求項21記載の方法。

【請求項29】 バインダーの量は約43重量%であり、従って充填剤の量は約57重量%である請求項21記載の方法。

【請求項30】 組成物は有機カルボン酸無水物硬化剤を含む請求項21記載の方法。

【請求項31】 硬化剤は無水ヘキサヒドロフタル酸又は無水メチルヘキサヒドロフタル酸又はその混合物を含む請求項30記載の方法。

【請求項32】 硬化剤の量は約89～約110phrである請求項30記載の方法。

【請求項33】 組成物の25℃の粘度は約3,000～約17,000センチポイズである請求項21記載の方法。

【請求項34】 組成物は触媒を含む請求項21記載の方法。

【請求項35】 組成物はエチレングリコールを約0.5～約2phr量含む請求項21記載の方法。

【請求項36】 組成物は非反応性有機溶媒を含まない請求項21記載の方法。

【請求項37】 組成物は接着促進剤を含む請求項21記載の方法。

【請求項38】 基体は有機、無機又は混成物質である請求項21記載の方法。

【請求項39】 バインダーはシアネートエステルである請求項21記載の方法。

【請求項40】 シアネートエステルは4,4'-エチリデンビスフェノールジシアネートである請求項21記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は集積半導体デバイスを担体基体に結合させるための相互結合物構造、特に改善された疲れ寿命と安定性を示すハンダ相互結合物接続を形成するための構造に関する。特に本発明はハンダバンプ相互結合を使用する所謂「抑制された崩壊のチップ結合 (controlled collapse chip connection)」「又は「C4」に関する。それは又フェースダウン (face down) 又はフリップチップ結合とも称する。本発明は相互結合物構造の製造方法にも関する。

【0002】 抑制された崩壊のチップ結合 (C4) 又はフリップチップ結合はシリコンチップ上の高いI/O (入力/出力) 数と領域配列のハンダバンプをベースセラミックチップ担体例えばアルミナ担体に相互結合させるため20年以上成功裡に使用されてきた。典型的には95Pb/5Sn合金であるハンダバンプがセラミックチップ担体へチップを接続させる手段を以後の使用と試験のため提供する。例えば、半導体チップの担体へのフェースダウン結合の抑制された崩壊の結合法 (C4) に関する

る別の議論はMillerに与えられ、本出願人に譲渡された米国特許第3,401,126号及び第3,429,040号を参照されたい。典型的には金属ハンダの可鍛性パッドを半導体デバイスの接触部に形成させ、又ハンダ接続部をチップ担体の導電体上に形成させる。

【0003】 デバイス担体ハンダ接続部はハンダ付け不能バリヤによって囲まれ、半導体デバイス接触部上のハンダが溶融した場合、溶融ハンダの表面張力が接続部の破壊を防ぎ、それにより半導体デバイスを担体上に懸垂させて保持する。集積回路半導体デバイス技術の発達と共に、個々の能動及び受動要素の大きさは極めて小さくなり、又デバイスの要素の数は劇的に増加した。その結果著しく多数のI/O末端を持つ大きなサイズのデバイスとなった。この傾向は今後も続き、デバイス製造技術に対するより高度の要求が増加するものと考えられる。基体へデバイスをハンダ接続する利点は実質的に半導体デバイスの全上部表面にI/O末端を分布させ得ることである。これはより一般的には面接続として知られる全表面のより効率的な使用を可能にする。

【0004】 通常集積回路半導体デバイスは半導体デバイスの材料すなわちシリコンの膨張係数と異なる膨張係数の材料で作られた支持基体上に載っている。典型的にはデバイスは $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の膨張係数の単結晶シリコンで、及び基体はセラミック材料典型的には $5.8 \times 10^{-8}/^{\circ}\text{C}$ の膨張係数のアルミナで作られている。作動時、集積半導体デバイスの能動及び受動要素は不可避免的に熱を発生し、この熱はハンダ結合を経て伝導されるためデバイスと支持基体の両方に温度変動を生ずる結果となる。このためデバイスと基体は異なる膨張係数により、温度変動と共に異なる量で膨張し収縮する。このことは比較的堅固なハンダ末端に応力を与える。

【0005】 作動時ハンダ結合にかかる応力は(1)温度変動の幅、(2)個々の結合の中立又は中央点からの距離(DNP)、及び(3)半導体デバイスと基体の材料の膨張係数の差異に正比例し、並びにデバイスと支持基体の間の間隔であるハンダ結合の高さに逆比例する。ハンダ末端はより高密度へのニーズに対応するため直径がより小さくなり、全高が減少するという事実が組み合わさると状況は更に深刻になる。

【0006】 より最近になり、増加した疲れ寿命を持つ改良されたハンダ相互結合物構造がBeckham等に与えられ、本出願人に譲渡された米国特許第4,604,644号に開示されており、その開示は参考例としてここに組み入れる。特に米国特許第4,604,644号は多数のハンダ結合物を持つ支持基体に半導体デバイスを電気的に接続する構造を開示しており、ここで各ハンダ結合物はデバイスのハンダ湿潤性パッド及び対応する支持基体のハンダ湿潤性パッド、デバイスの周辺部分と基体の向き合う部分の間に置かれた誘電体有機物質に接続し、前記有機物質はハンダ結合物の少なくとも1つの外側の列

5

と行を囲むが、誘電体有機物質のないデバイスの中央部分のハンダ結合物はそのままに残す。

【0007】米国特許第4,604,644号に開示された好ましい材料はAmoco CorporationからAI-10の商標で発売され、商業的に入手可能なポリイミド樹脂から得られる。AI-10はp,p'ジアミノジフェニルメタンのようなジアミンを無水トリメリト酸または無水トリメリト酸のアシルクロリドと反応させて得られる。ポリマーを更にDow Corningから発売されているγ-アミノプロピルトリエトキシシラン(AI100)またはβ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(A-186)と反応させる。コーティング物質はIBMTDB Sept. 1970 p. 825に記述されている。

【0008】誘電体物質は典型的には最初にそれを適当な溶媒と混合し、次いでそれをデバイスの周辺に沿って施すことにより適用され、そこで毛細管現象によりデバイスと基体の間に引き込まれる。

【0009】上の方法は極めて好結果が得られるが、疲れ寿命を延ばす点でなお改良の余地が残されている。

【0010】本発明はC4ハンダ結合物の疲れ寿命を増加させることに関する。本発明はC4結合物並びにデバイスの下にピン頭が存在する場合そのすぐれた湿潤と被覆を示す封入剤を提供する。事実、本発明はチップの下で完全な被覆を達成することが可能である。本発明で使用する封入剤は従来の封入剤と比べて均一で適当な流動を示すが、これに対して従来の封入剤はC4結合物又はピン頭を適当に被覆しない。

【0011】特に、本発明は集積半導体デバイスと担体基体の間に結合を形成するためのハンダ相互結合物に関する。ハンダ相互結合物は担体基体から半導体デバイス上の電極に伸びて担体基体と半導体デバイスの間に間隙を形成する多数のハンダ結合物を含む。間隙は環状脂肪族ポリエポキシド及び/又はシアネートエステル又はそのプレポリマーであるバインダー及び充填剤を含む硬化性組成物を硬化して得られる組成物で充填される。使用する環状脂肪族ポリエポキシド、シアネートエステルプレポリマーは通常の室温(25℃)で約1000センチポイズより大きくない粘度を持つ。充填剤は31ミクロンの最大粒子サイズを持ち、実質的にα粒子放射(alpha particle emissions)がない。バインダー(すなわちエポキシ及び/又はシアネートエステル)の量はバインダーと充填剤の合計の約60~約25重量%であり、従って充填剤はバインダーと充填剤の合計の約40~約75重量%である。

【0012】更に、本発明は半導体デバイスと支持基体の間のハンダ相互結合物の疲れ寿命を増加する方法に関する。この方法は支持基体から半導体デバイス上の電極に伸びて支持基体と半導体デバイスの間に間隙を形成する多数のハンダ結合物によりデバイスを基体に付着させ

6

ることを含む。間隙は上に開示したバインダー充填剤組成物を充填し、組成物を硬化させる。

【0013】図面は本発明のハンダ相互結合物の略図である。

【0014】本発明の理解を容易にするため、図面が参照される。図面において、1はパッド4と当接するハンダバンプ3によりチップ担体2と接続する半導体チップを表す。1/Oピン5が担体2から伸びて突き出ており、担体の他の側からピンの小部分6が突出し、そこへ電流が流れる。担体が有機基体の場合、そのようなピン(6)を必要としない。その代わり、所望の構造に接続するため導電性回路と相互結合物を基体の縁辺部のような部分に備える。本発明の封入剤7は本質的に空隙のないハンダ結合物の封入を実現して高度に信頼できるデバイスを保証し、間隙を充填してチップの回りに均質な生地を形成し、並びにデバイスの下でピン頭をおおう(図示していない)。

【0015】本発明の封入剤組成物は環状脂肪族ポリエポキシド、シアネートエステル、シアネートエステルのプレポリマー又はその混合物からなる群より選ばれるバインダーを含まなければならない。

【0016】環状脂肪族エポキシドは公知であり、環状オレフィンの酸化により得ることができる。環状エポキシドの例は米国特許第3,027,357号、第2,890,194号、第2,890,197号、及び第4,294,746号に示唆されており、この開示は参考例としてここに組み入れる。適当な環状脂肪族エポキシドの幾つかの特別な例はUnion Carbideから商品名ERL-4221で入手できる3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート; ERL-4299のビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート; 及びUnion Carbideから商品名ERL-4206で入手できるビニルシクロヘキサジエポキシドである。

【0017】種々な環状脂肪族エポキシドの議論は「環状脂肪族エポキシド系物質」(Cycloaliphatic Epoxide Systems) (Union Carbide, 1970年)と称する刊行物に見出され、その開示は参考例として本明細書に組み入れる。

【0018】所望により環状脂肪族エポキシドの混合物を使用することができる。本発明で使用する好ましい環状脂肪族エポキシドは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(系統的名称: 7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン-3-カルボン酸-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イルメチルエステル)である。

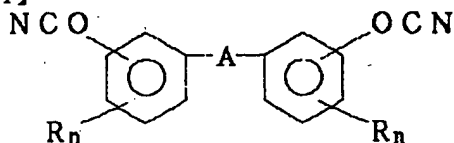
【0019】環状脂肪族エポキシドは25℃で約1000センチポイズより大きくなく、好ましくは約300~約600センチポイズ、及び最も好ましくは約300~約450センチポイズの粘度を持つことが本発明の成功

に最も重要である。

【0020】本発明により使用することができるシアネートエステルは2つ又はそれ以上の $-O-C\equiv N$ 基を持ち、環状三量体化により硬化する。

【0021】シアネートエステルはモノマー又は次に好ましくはオリゴマーを含むポリマーであり、次の群

【化1】



(式中、Aは独立に単結合、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、2価アルキレン基例えば $-CH_2-$ 及び $-C(CH_3)_2-$ 、鎖中ヘテロ原子で中断された2価アルキレン基例えばO、S及びNであり、各Rは独立に水素、1~9の炭素原子を含むアルキルから選ばれ、各nは独立に0~4の整数である)を含む物質により表わすことができる。

【0022】本発明に使用することができる特別なシアネートエステルは入手可能且つ公知であり、米国特許第4,195,132号、同第3,681,292号、同第4,740,584号、同第4,745,215号、同第4,477,629号及び同第4,546,131号；欧州特許願EPO第147548/82号；並びにドイツ特許出願公開第2611796号において議論されているようなそれを含み、その開示は参考例として本明細書に組み入れる。

【0023】芳香族環の間に環状脂肪族ブリッジング基を含む適当な多芳香族シアネートエステルの例はDow Chemical Companyから「Dow XU-71787, OOL cyanate」の商品名で入手することができる。そのような議論はBogan等、「低誘電体印刷回路板用の特異な多芳香族シアネートエステル (Unique Polyaromatic Cyanate Ester for Low Dielectric Circuit Boards)」、Sample Journal, 24巻(6号)(1988年11/12月)に見られる。好ましい多官能価シアネートエステルはHi-Tek PolymersからAROXYL-10の商品名で入手できるビスフェノールADジシアネート(4,4'-エチリデンビスフェノールジシアネート)である。

【0024】本発明により使用する組成物は充填剤及び特に無機充填剤である。充填剤の粒子サイズは31ミクロンより大きくなく、好ましくは約0.7~約31ミクロン、最も好ましくは約0.5~約20ミクロンでなければならない。これは組成物がチップと基体担体の間の間隙を容易に流動するために必要である。間隙は典型的には約25~約160ミクロン、好ましくは約75~約125ミクロンである。好ましい充填剤は約3~約5ミクロンの平均粒子サイズを持つ。

【0025】更に充填剤は慣用されるシリカ又は石英充

填剤に通常存在するウランウム及びトリウムのような放射性不純物の痕跡量から発生する α 粒子放射が少なくともほとんどないものでなければならない。使用する充填剤は0.01 α 粒子/ cm^2 -hrより少なく、好ましくは0.005 α 粒子/ cm^2 -hrより少ない放射率を持たなければならない。主として充填剤中のウランウムとトリウム同位元素の存在により起こる α 粒子放射の存在は電子空孔対を形成し、これは転じてデバイスに有害となる。好ましい充填剤は高純度の溶融シリカ(fused silica)又は無定形シリカである。使用できる商業的に入手可能な充填剤はPQ Corporationから発売のDP 4910である。好ましい充填剤は場合によりカップリング剤で処理することができる。

【0026】本発明の組成物は約25~約60重量%好ましくは約50~約60重量%のバインダー、及び対応して約40~約75重量%好ましくは約50~約60重量%の充填剤を含む。これらの量は組成物中のバインダーと充填剤の合計量に基づく。バインダーがポリエポキシドを含む場合、本発明に使用する組成物は硬化剤(hardening agent)又は硬化剤(curing agent)を含むことができる。ポリエポキシド用の好ましい硬化剤(hardener)は有機カルボン酸無水物である。硬化剤は液体形態が好ましい。固体硬化剤を使用する場合、組成物に添加する際融解すべきである。無水物の例は無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、ジ無水ピロメリット酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水フタル酸、無水ノルボルネンジカルボン酸、無水メチルナド酸(nadic methyl anhydride)及び無水メチルシクロヘキサノン-1,2-ジカルボン酸である。

【0027】別の無水物は例えばH. Lee及びK. Nevill e、「エポキシ樹脂ハンドブック(Handbook of Epoxy Resin)」(McGraw Hill, 1967年刊)、12章に記述されており、その開示は参考例として本明細書に組み入れる。

【0028】無水物硬化剤は一般に当量基準で使用する環状脂肪族エポキシドの約20~約120%量、好ましくはエポキシドの約70~約100%量を使用する。

【0029】好ましくは、硬化剤はポリエポキシ100部当たり約89~約110重量部(phr)の量使用する。

【0030】バインダーと充填剤の外に、組成物はエポキシ及び/又はシアネートエステルの重合を促進する触媒を含むことができる。

【0031】エポキシ用の適当な触媒はアミン例えば第三アミンベンジルジメチルアミン、1,3-テトラメチルブタンジアミン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ピリジン及びトリエチレンジアミン並びに酸性触媒例えばオクタン酸第一スズを含む。

【0032】適当なシアネートエステル用触媒はルイス

酸例えば塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、塩化第二鉄、塩化チタン及び塩化亜鉛；弱酸の塩例えば酢酸ナトリウム、シアン化ナトリウム、シアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、重炭酸ナトリウム及びホウ酸ナトリウム (Sodium boronate) である。好ましい触媒は金属カルボン酸塩と金属キレート例えばコバルト、鉄、亜鉛及び銅のアセチルアセトネート又はオクタン酸塩又はナフテン酸塩である。使用する触媒の量は変動し得るが、好ましくは全固体バインダー重量に基づいて0.05~0.5重量%である。

【0033】界面活性剤の約0.5%~約3%好ましくは1.2%~約1.6%を充填剤とエポキシドを混合しやすくするために使用することができる。適当な界面活性剤はシラン及び非イオン性界面活性剤を含む。

【0034】又、本発明の好ましい組成物はコントラストを付けるため約0.2%より少ない量の有機染料を含む。適当な染料はニグロシン及びオラソルブルー (Orasol blue) GNである。

【0035】環状脂肪族エポキシドを使用する組成物においては少量の反応性改質剤を使用するのが好ましい。反応性改質剤の目的は硬化した組成物に可撓性と耐熱衝撃性のような望ましい機械的特性を付与することである。使用することができる改質剤の例は脂肪酸、脂肪酸無水物例えばポリアゼライン酸のポリアンヒドリドと無水ドデセニルコハク酸、ジオール例えばエチレングリコール、ポリオール、ポリエーテルジオール例えばポリエチレングリコールとポリプロピレングリコール、及びヒドロキシル、カルボキシル、エポキシ及び/又はカルボン酸無水物官能性を持つ他の物質である。好ましい反応性改質剤はエチレングリコールであり、使用する場合約0.7~約2phr (エポキシ重量100部当たり) の量存在させる。

【0036】エチレングリコールは無水物とエポキシとの反応を促進するためのヒドロキシル源として使用する。

【0037】本発明で使用する好ましい組成物は非反応性有機溶媒を完全ではないまでも実質的に含まない (例えば、0.2重量%より少ない)。本発明により使用する組成物は25℃の粘度 (Brookfield粘度計 (円錐と平板型)、Spindle 51、20RPM又は同等) が約3,000~約17,000センチポイズ、好ましくは約3,000~約10,000センチポイズである。組成物は少なくとも12時間安定である。組成物は約150℃より低く好ましくは約130℃~約140℃の温度で約2~約6時間好ましくは約4時間で硬化させることができる。硬化した組成物は約0.005より少なく、好ましくは約0.004カウント/cm²-hr、及び最も好ましくは約0.002カウント/cm²-hrのα粒子放射を持つ。硬化した組成物は約25~約38ppm/℃の熱膨張係数、約130℃より大きく好ましくは約140~約16

0℃のガラス転移温度を持つ。硬化した組成物は85より大きく好ましくは90より大きいショア (Shore) D硬さ、25℃で250,000psiより大きく好ましくは750,000psiより大きく弾性率、25℃で10¹³ch m-cmより大きく好ましくは10¹⁴ch m-cmより大きい体積抵抗率、25℃で5.0より小さく好ましくは4.5より小さい誘電率を持つ。

【0038】組成物は真空中通常は約5 mmHgでダブル遊星形ミキサー又は高剪断ミキサーを使用して速やかに混合して製造し、より良好で均質な組成物を得る。

【0039】組成物は約15~約90psiの圧力下、約25~約40℃の温度でノズルを経て注入することにより適用する。組成物はC4結合とピン頭を完全に被覆する。所望により、約60~約75℃で組成物は約15~約60分間、典型的には30分間加熱することによりブレゲル化することができる。

【0040】次いで組成物は約130~約150℃好ましくは約130~約140℃で約2~約6時間好ましくは約4~約5時間加熱して硬化させる。使用する基体の性質は有機、無機又は混成であることができ、好ましい基体はセラミックモジュール又は多層印刷回路板であることができる。好ましいセラミック基体は酸化ケイ素及びケイ酸塩例えばケイ酸アルミニウム、及び酸化アルミニウムである。

【0041】好ましい印刷回路板は慣用的なFR-4 Epoxy及び高温樹脂例えば高温エポキシ、ポリイミド、シアネート (トリアジン)、フルオロポリマー、ベンゾシクロブテン、ポリフェニルスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリフェニルキノキサリン、ポリベンゾキサゾール及びポリフェニルベンゾビスチアゾールを基材とするラミネートを含む。

【0042】次の限定しない実施例を示して本発明を更に例証する。

【0043】実施例1

約50重量部の3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (Union Carbide ERL-4221)、約126重量部のPQ Corporationから商品名DP 4910で入手でき、最高31マイクロメートルの粒子サイズを持ちα粒子放射のない溶融シリカ、約49.5重量部の無水ヘキサヒドロフタル酸、約0.5重量部のベンジルジメチルアミン、約1.0重量部のエチレングリコール、約3重量部のRohm & HaasからのTriton X-100 (界面活性剤)、及び約0.08重量部のニグロシンを含む組成物を調製する。

【0044】組成物はピンがそこから突出している28mm×28mmのAl₂O₃の基体と、それにハンダバンプでハンダ付けされたシリコンチップとの間の約5ミルの間隙に約30℃の温度で注入する。組成物は約130℃で

11

約4時間硬化する。硬化した組成物は $35 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ より少ない熱膨張係数を持つ。組成物はピン頭とハンダバンプを被覆する。

【0045】疲れ寿命を試験した構造物は部品を $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ で10,000回以上熱サイクリングしても破壊を示さない。一方上述のA1-10を含む従来技術の組成物を充填した対照部品は約2000回で破壊を示す。

【0046】実施例2

約50重量部の3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (Union Carbide ERL-4221)、約125重量部のPQ Corporationから商品名DP 4910で入手でき、最高31マイクロメートルの粒子サイズを持ち、 α 粒子放射のない溶融シリカ、約49.5重量部の無水メチルヘキサヒドロフタル酸、約0.5重量部のベンジルジメチルアミン、約1.0重量部のエチレングリコール、約3重量部のRohm & HaasからのTriton X-100 (界面活性剤)、及び約0.08重量部のニグロシンを含む組成物を調製する。

【0047】組成物はピンがそこから突出している28mm \times 28mmの Al_2O_3 の基体と、それにハンダバンプでハンダ付けされたシリコンチップとの間の約5ミルの間隙に約30 $^{\circ}\text{C}$ の温度で注入する。組成物は約130 $^{\circ}\text{C}$ で約4時間硬化する。硬化した組成物は $35 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ より少ない熱膨張係数を持つ。組成物はピン頭とハンダバンプを被覆する。

【0048】実施例3

約400重量部の3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (Union Carbide ERL-4221)、約990重量部のPQ Corporationから商品名DP 4910で入手でき、最高31マイクロメートルの粒子サイズを持ち、 α 粒

12

子放射のない溶融シリカ、約396重量部の無水ヘキサヒドロフタル酸、約4重量部のエチレングリコール、約25.2重量部のRohm & Haasから発売されているTriton X-100 (界面活性剤)、及び約1.4重量部のオラソブルーGNを含む組成物を調製する。組成物を高剪断ミキサーを使用し、5mmHg以下の真空下で混合する。130 $^{\circ}\text{C}$ で約5時間硬化した組成物は約 $33 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数を持つ。

【0049】実施例4

100重量部のHi-Tek PolymersからAROCY L10として入手できるビスフェノールADジシアネート、約145重量部のPQ Corporationから商品名DP 4910で入手でき、最高31マイクロメートルの粒子サイズを持ち、 α 粒子放射のない溶融シリカ、約3重量部のTriton X-100 (非イオン性界面活性剤)、約0.2重量部のオクタン酸亜鉛 (ミネラルスピリット中8%亜鉛)、及び約0.1重量部のオラソブルーGNを含む組成物を調製する。

【0050】組成物はピンがそこから突出している28mm \times 28mmの Al_2O_3 の基体と、それにハンダバンプでハンダ付けされたシリコンチップとの間の約5ミルの間隙に約30 $^{\circ}\text{C}$ の温度で注入する。組成物はピン頭とハンダバンプを被覆する。組成物は約200 $^{\circ}\text{C}$ で約2時間硬化する。硬化した組成物は $32 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ より少ない熱膨張係数を持つ。

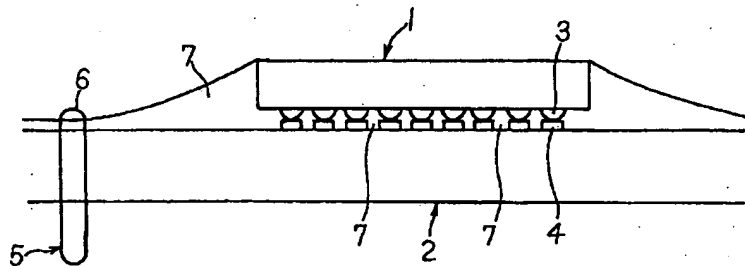
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のハンダ相互結合物の断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|-----|--------|
| 1 | 半導体チップ |
| 2 | チップ担体 |
| 3 | ハンダバンプ |
| 4 | パッド |
| 5、6 | ピン |

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 コスタス・アイ・パパトマス
アメリカ合衆国ニューヨーク州 (13760)
エンディコット、コベントリーロード75

(72)発明者 デイビッド・ウエイ・ワン
アメリカ合衆国ニューヨーク州 (13760)
ベスタル、オーバーブルックドライブ800